

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/037923 A1

(51) 国際特許分類: C08L 67/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013341

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 17 日 (17.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-309756
- 2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];
〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大沼 永
(ONUMA, Hisashi) [JP/JP]; 〒673-0018 兵庫県 明石
市 西明石北町 3-3-26 Hyogo (JP). 清水 道生
(SHIMIZU, Michio) [JP/JP]; 〒676-0801 兵庫県 高砂市 米田町 米田新 1-9 Hyogo (JP). 山口 克己 (YAM-
AGUCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒655-0039 兵庫県 神戸市
垂水区 霞ヶ丘 4-5-40-201 Hyogo (JP). 角倉
護 (KADOKURA, Mamoru) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫
県 姫路市網干区 浜田 1004-33 Hyogo (JP).(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA
CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中
之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: AMORPHOUS POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 非晶質ポリエステル樹脂組成物

(57) Abstract: A substantially amorphous polyester resin composition which comprises 1 to 40 parts by weight of a core-shell impact resistance improving agent having, as a core, a bilayer aromatic vinyl-butadiene based copolymer having a refractive index of 1.55 to 1.60 and containing an innermost layer having a high content in weight of a monomer of cross-linking property, and 60 to 99 parts by weight of at least one aromatic polyester or co-polyester. The polyester resin composition exhibits high transparency and high impact resistance and is improved in the whitening at a low stress.

(57) 要約:

架橋性単量体の重量比が高い最内層を含む 2 層芳香族ビニルブタジエン系共
重合体をコアとする 1.55 ~ 1.60 の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性
改良剤 1 ~ 40 重量部、および少なくとも 1 つの芳香族ポリエステルまたはコポ
リエステル 60 ~ 99 重量部からなる、実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成
物とし、高い透明性および耐衝撃性を有し、かつ、低応力白化性が改良された非
晶質ポリエステル樹脂組成物を得る。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

非晶質ポリエステル樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、非晶質ポリエステル樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、コアシェル耐衝撃性改良剤を含有し、透明性、耐衝撃性および低応力白化性に優れた新規な非晶質ポリエステル樹脂組成物に関する。

背景技術

- 10 非晶質ポリエステル樹脂組成物は透明性、機械的特性、ガスバリアー性に優れており、シートなど包装材料を中心として幅広く用いられている。しかしながら、製品形状の複雑化および要求特性の高度化により、より高い透明性、耐衝撃性および低応力白化性が強く求められている。

- 15 これまでポリエステル樹脂組成物の透明性を保持しつつ耐衝撃性を改良する手段としては、例えば、特開平6-65331号において、カーソンらは、透明性と高いノッチ付アイゾット耐衝撃性を生じさせる耐衝撃性改良剤を開示している。

- 20 カーソンらの耐衝撃性改良剤は、ジエンとビニル芳香族モノマー類のゴム状ポリマー類からなるコア、およびビニル芳香族モノマー類と水酸基を有するモノマー類からなるシェルを有するコアシェルポリマーを開示している。しかしながら、これはコア組成においてゴム弾性体中のジエン単量体の比率が少なく、実用的に耐衝撃性の改良効果は満足できるものに至っていない。

- 25 さらに、特開2000-34327号において、トロイらは、非晶質芳香族ポリエステルの為の耐衝撃改良剤として、ジエンおよび芳香族ビニルのゴム状ポリマー類からなるコア、主としてビニル芳香族モノマー類からなる中間ステージ、および水酸基を有するモノマー類とビニル芳香族モノマー類からなるシェルを有するコアシェルポリマーを開示している。トロイらの耐衝撃性改良剤も、コア組成においてゴム弾性体中のジエン単量体の比率が少なく、実用的に耐衝撃性の改良効果は満足できるものに至っていない。トロイらの耐衝撃性改良剤は、透明
- 30 で非晶質芳香族ポリエステルに対し優位に改良された耐衝撃性を提供するが、耐

衝撃性と透明性バランスの改良された改質剤の必要性は未だ存在する。

特開 2002-212242 号では、大沼らは、非晶質芳香族ポリエステルの為の耐衝撃改良剤として、ブタジエン単量体および芳香族ビニル単量体のゴム状ポリマー類からなるコア、芳香族ビニルモノマー類およびヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステル単量体からなる内層シェル、および主として芳香族ビニル単量体からなる最外層シェルを有するコア-シェルポリマーを開示している。大沼らの耐衝撃性改良剤は、これは高い透明性及び耐衝撃性の改良には大きな効果を示すが、低応力白化性には未だ改善の余地が有る。

10

発明の開示

本発明の目的は、高い透明性および耐衝撃性を有し、かつ、低応力白化性、とりわけシート及びフィルム状成形品における耐応力白化性が改良された非晶質ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

15

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、架橋性単量体の重量比が高い最内層を含む 2 層芳香族ビニル-ブタジエン系共重合体をコアとする 1.55~1.60 の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性改良剤を配合することにより、高い透明性および耐衝撃性を有し、かつ、耐応力白化性を満足させた非晶質ポリエステル樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明に至った。

20

すなわち、本発明は、単量体 0~40 重量%および架橋性単量体 0.1~10 重量%を共重合して得られる内層コア (A-1) 10~50 重量部の存在下に、ブタジエン単量体 50~100 重量%、芳香族ビニル単量体 0~50 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0~40 重量%および架橋性単量体 0~2 重量%を共重合して得られる外層コア (A-2) 5~75 重量部からなる、ブタジエン単量体 65~95 重量%、芳香族ビニル単量体 5~35 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0~10 重量%および架橋性単量体 0.01~5 重量%を共重合して得られるコア (A) 15~85 重量部に対して、1 種以上のビニル系単量体 (混合物) を共重合してなるシェル (B) 15~85 重量部 [(A) と (B) を合わせて 100 重量部] からなる、1.55~1.60 の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性改良剤 (1) 1~40 重量部および、少なくとも 1 つ

30

の芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（２）６０～９９重量部〔（１）と（２）を合わせて１００重量部〕からなる、実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物（請求項１）、

5 コア－シェル耐衝撃性改良剤（１）におけるコア（Ａ）が、内層コア（Ａ－１）での架橋性単量体の比率が外層コア（Ａ－２）でのそれよりも高いものである、請求項１に記載の実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物（請求項２）、
10 コア－シェル耐衝撃性改良剤（１）が、コア（Ａ）１５～８５重量部に対して、芳香族ビニル単量体６０～９８重量％、ヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する（メタ）アクリル酸エステル単量体２～４０重量％、共重合可能なビニル系単量体０～２０重量％を共重合して得られる内層シェル（Ｂ－１）１０～８０重量部および、芳香族ビニル単量体５０～１００重量％、共重合可能なビニル系単量体０～５０重量％を共重合して得られる最外層シェル（Ｂ－２）５～２０重量部を共重合してなるシェル（Ｂ）１５～８５重量部〔（Ａ）と（Ｂ）を合わせて１００重量部〕からなる１．５５～１．６０の屈折率を有する、請求項１または
15 は２に記載の実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物（請求項３）、および少なくとも１つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（２）を非晶質に維持する条件下で、請求項１～３のいずれかに記載の組成物から製造される成形品（請求項４）に関する。

20

本発明に使用されるコア－シェル耐衝撃性改良剤（１）におけるコア（Ａ）とシェル（Ｂ）の比率は、コア（Ａ）１５～８５重量部とシェル（Ｂ）１５～８５重量部であり、好ましくはコア（Ａ）２０～８０重量部とシェル（Ｂ）２０～８０重量部であり、更に好ましくはコア（Ａ）３０～７０重量部とシェル（Ｂ）
25 ３０～７０重量部である。コア（Ａ）が１５重量部より少なくなりシェル（Ｂ）が８５重量部より多くなると、衝撃強度発現力が低下する傾向がある。コア（Ａ）が８５重量部より多くなりシェル（Ｂ）が１５重量部より少なくなると、シェルによる被覆状態が悪くなり、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（２）中でのコア－シェル耐衝撃性改良剤の分散不良を起こす傾向がある。

30 本発明に使用されるコア－シェル耐衝撃性改良剤（１）におけるコア（Ａ）は

、65～95重量%、好ましくは65～90重量%、更に好ましくは65～80重量%のブタジエン単量体、5～35重量%、好ましくは10～35重量%、更に好ましくは20～35重量%の芳香族ビニル単量体、0～10重量%のそれらと共重合可能なビニル系単量体、および架橋性単量体0.01～5重量%を含む単量体混合物を重合して得られる。

ブタジエン単量体を用いることは衝撃強度面から必要であり、コア（A）におけるブタジエン比率が65重量%未満では衝撃強度発現力が低下する傾向があり、95重量%を超えると屈折率が低くなり、透明性が低下する傾向がある。

芳香族ビニル単量体とは、同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的にはスチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニル、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることはゴム粒子の屈折率を高くし非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることから必要であるが、コア（A）における芳香族ビニル単量体の比率が35重量%を超えると衝撃強度発現力が低下する傾向があり、5重量%未満では屈折率が低く透明性が低下する傾向がある。

それらと共重合可能なビニル単量体としては（メタ）アクリル酸アルキルエステル、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が1～8の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸フェニル、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

架橋性単量体としては、分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、例えば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、ジメタアク

リル酸エチレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体を用いることは、低応力白化性および透明性の面から必要であるが、コア（A）における架橋性単量体の比率が5重量%を超えると衝撃強度発現力の低下する傾向があり、0.01重量%未満では耐応力白化性が悪化する傾向がある。

コア—シェル耐衝撃性改良剤（1）のコア（A）における内層コア（A-1）と外層コア（A-2）の比率は、内層コア（A-1）10～50重量部と外層コア（A-2）5～75重量部〔（A-1）と（A-2）と合わせて15～85重量部〕が好ましい。

- 10 内層コア（A-1）は、25～100重量%、好ましくは30～90重量%、更に好ましくは40～80重量%のブタジエン単量体、0～75重量%、好ましくは10～70重量%、更に好ましくは20～60重量%の芳香族ビニル単量体、0～40重量%のそれらと共重合可能なビニル系単量体、及び0.1～10重量%および、好ましくは0.1～5重量%、更に好ましくは0.3～3重量%の架橋性単量体を含む単量体混合物を重合して得られる。内層コア（A-1）を重合するに際して、単量体混合物の仕込み方法などに特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。

- 20 ブタジエン単量体を用いることは強度面から必要であり、内層コア（A-1）におけるブタジエン単量体の比率が25重量%未満では衝撃強度発現力が低下する傾向がある。

- 25 芳香族ビニル単量体とは、同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的にはスチレン、アルファ—メチルスチレン、2—メチルスチレン、3—メチルスチレン、4—メチルスチレン、4—エチルスチレン、2,5—ジメチルスチレン、4—メトキシスチレン、4—エトキシスチレン、4—プロポキシスチレン、4—ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルピフェニル、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることはゴム粒子の屈折率を高くし非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることから必
- 30

要であるが、内層コア（A-1）における芳香族ビニル単量体の比率が75重量%を超えると衝撃強度発現力が低下する傾向がある。

それらと共重合可能なビニル単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数1～8の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸フェニル、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

架橋性単量体としては、分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、例えば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、ジメタアクリル酸エチレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体を用いることは耐応力白化性、透明性の面から必要であるが、内層コア（A-1）における架橋性単量体の比率が10重量%を超えると衝撃強度発現力が低下する傾向があり、0.1重量%未満では耐応力白化性が悪化する傾向がある。

外層コア（A-2）は、50～100重量%、好ましくは60～100重量%、さらに好ましくは70～100重量%のブタジエン単量体、0～50重量%、好ましくは0～40重量%、さらに好ましくは0～30重量%の芳香族ビニル単量体、0～40重量%のそれらと共重合可能なビニル系単量体、および0～2重量%の架橋性単量体を含む単量体混合物を重合して得られる。外層コア（A-2）を重合するに際して単量体混合物の仕込み方法などに特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。

ブタジエン単量体を用いることは強度面から必要であり、外層コア（A-2）におけるブタジエン単量体の比率が50重量%未満では衝撃強度発現力が低下する傾向がある。

芳香族ビニル系単量体とは、同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的にはスチレン、アルファーマチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレ

ン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニル、ジビニルベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル系単量体を用いることはゴム

5 粒子の屈折率を高くし非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることから必要であるが、外層コア（A-2）における芳香族ビニル系単量体の比率が50重量%を超えると衝撃強度発現力が低下する傾向がある。

共重合可能なビニル単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数

10 1～8の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸フェニル、ビニリデンシアナート、1,2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体としては分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、例えば、メタクリル酸アリル、ジビ

15 ニルベンゼン、フタル酸ジアリル、ジメタアクリル酸エチレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性単量体を用いることは低応力白化性、透明性の面から好ましいが、外層コア（A-2）における架橋性単量体の比率が2重量%を超えると衝撃強度発現力が低下する傾向がある。

本発明に使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤（1）におけるコア（A）では、内層コア（A-1）での架橋性単量体の比率を外層コア（A-2）でのそれよりも高くする方が、耐応力白化性の改善の点で、好ましい。

20

本発明に使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤（1）におけるシェル（B）は、1種以上のビニル系単量体（混合物）をコア（A）存在下に共重合して得られる。シェル（B）を重合するに際して、単量体混合物の仕込み方法などに特に

25 制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。

シェル（B）に用いられるビニル系単量体とは、例えば、（i）スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、ク

30 ロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロ

モスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレンイソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニル、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル単量体、(i i) (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が1～8の(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(i i i) ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートなどのヒドロキシメタアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアルコキシアクリレート、メトキシエチルメタアクリレート、エトキシエチルメタアクリレートなどのアルコキシメタアクリレートなどの、ヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体、(i v) (メタ) アクリロニトリル、ビニリデンシアナート、1, 2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸、マレイミド系化合物などが挙げられる。

なかでも、コア-シェル耐衝撃性改良剤(1)におけるシェル(B)は、内層シェル(B-1)および外層シェル(B-2)からなるものが透明性および耐衝撃強度発現の点から好ましい。内層シェル(B-1)と外層シェル(B-2)の比率は、内層シェル(B-1) 10～80重量部および外層シェル(B-2) 5～20重量部[(B-1)と(B-2)と合わせて15～85重量部]が好ましい。

内層シェル(B-1)は、60～98重量%、好ましくは65～98重量%、さらに好ましくは70～95重量%の芳香族ビニル単量体、2～40重量%、好ましくは2～35重量%、さらに好ましくは5～30重量%のヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステル単量体、および0～20重量%の共重合可能なビニル系単量体を含む単量体混合物を重合して得ることが好ましい。内層シェル(B-1)を重合するに際して、単量体混合物の仕込み方法は特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。

内層シェル(B-1)を形成する芳香族ビニル単量体とは、同一分子内に一個のビニル性二重結合と一個以上のベンゼン核を有する化合物であり、具体的には

スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることはシエル(B)の屈折率を高くし芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)の屈折率に近づけることから、透明性の面から好ましいが、内層シエル(B-1)における歩行族ビニル単量体の比率が98重量%を超えると芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)との界面親和性が低下し、透明性、衝撃強度発現力が低下する傾向があり、60重量%未満では屈折率が下がるので透明性が低下する傾向がある。

ヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体とは、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロシアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートなどのヒドロキシメタアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアルコシアクリレート、メトキシエチルメタアクリレート、エトキシエチルメタアクリレートなどのアルコキシメタアクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体を内層シエル(B-1)に用いることは、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)との界面親和性を向上させるために好ましい。内層シエル(B-1)におけるヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを含む単量体の比率が40重量%を超えると屈折率が下がり透明性が低下する傾向があり、2重量%未満では芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)との界面親和性が低下し、透明性、強度発現力が低下する傾向がある。

共重合可能なビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数

が1～8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、ビニリデンシアナート、1, 2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、マレイミド系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

5 外層シェル(B-2)は、50～100重量%、好ましくは55～100重量%、更に好ましくは60～100重量%の芳香族ビニル単量体、0～50重量%の共重合可能な単量体を含む単量体混合物を重合して得ることが好ましい。外層シェル(B-2)を重合するに際して単量体混合物の仕込み方法などに特に制限はなく、一括追加、連続一段追加、二段追加などの方法が用いられる。

10 外層シェル(B-2)を形成する芳香族ビニル単量体とは、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-エトキシスチレン、4-プロポキシスチレン、4-ブトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、
15 プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、イソプロペニルビフェニルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。芳香族ビニル単量体を用いることは芳香族ポリ
20 エステルまたはコポリエステル(2)中でのコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)の自己凝集性を防ぐことから好ましく、また、シェルの屈折率を芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)の屈折率に近づけることから透明性の面からも好ましい。

共重合可能なビニル単量体としては(メタ)アクリル酸アルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が1～8の(メタ)アクリル酸アルキル
25 エステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸フェニル、マレイミド系化合物、(メタ)アクリロニトリル、ビニリデンシアナート、1, 2-ジシアノエチレンなどのシアン化ビニル化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30 本発明で使用されるコア-シェル耐衝撃性改良剤(1)の屈折率は、対象とする非晶質ポリエステル樹脂組成物の屈折率に近づけることが必要であり、1.5

5～1.60であることが好ましく、1.56～1.58であることがより好ましい。

本発明での屈折率とは、以下の方法で測定した実測値である。すなわち、屈折率は、得られたラテックスの一部に塩酸を添加して凝固させ、70℃に加熱処理後、洗浄し脱水乾燥して乾燥パウダーを得た後、加熱ロールにて熔融し、1mm厚に加熱プレス成形し、屈折率測定用試験片を得た後、屈折率計（株式会社アタゴ製、アッペ2T型）を用いて23℃にて測定した。ただし、処方設定の目安としては、POLYMER HANDBOOK 4th Edition (JOHN WILLY & SONS INC., 1999)等の文献に記載の屈折率の値を用いて計算を行い、組成を設定して重合を実施するのが現実的である。

本発明で使用するコアシェル耐衝撃性改良剤(1)の重量平均粒子径は、特に制限はないが、好ましくは0.05～0.5μm、さらに好ましくは0.07～0.3μmである。コアシェル耐衝撃性改良剤(1)の重量平均粒子径が0.05μm未満では衝撃強度発現力が小さい傾向があり、0.5μmを超えると透明性が大きく低下する傾向がある。コアシェル耐衝撃性改良剤(1)の重量平均粒子径を調節する方法としては、特公昭43-12158号公報に開示されている水溶性電解質を用いグラフト重合中に凝集肥大させる方法、または、特開平8-012704号公報に開示されている(メタ)アクリル酸エステルと不飽和酸の共重合体からなる酸基含有ラテックスを用いる方法も用いることができる。

本発明で使用するコアシェル耐衝撃性改良剤(1)は、乳化重合、懸濁重合、溶液重合などで得ることができるが、乳化重合が工業生産性の点で好ましい。乳化重合については、公知の乳化方法、重合順序によって製造される。

本発明により改質される芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)とは、結晶化度が実質的に認められないか、または結晶化度を有していても透明性に悪影響を与えない程度に結晶化度が充分低い樹脂をいう。

本発明により改質される芳香族ポリエステルまたはコポリエステル(2)としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリペンチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート類、ポリ(エチレンナフタレン-2,6-ジカルボキシレート)などのアルキレンナフタレンジカルボキシレート類、イ

ーストマンコダック社のPETG（例えば、ポリ（エチレンーCO-1，4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート））などのジオール成分として少なくとも1つの脂肪族ジオールまたは環式脂肪族ジオール、もしくは脂肪族ジオールおよび環式脂肪族ジオールの組合せに由来する単位および、ジカルボン酸成分としてすくなくとも1種の芳香族二塩基酸に由来する単位を含む芳香族ポリエステルまたは芳香族コポリエステルが含まれる。そのような芳香族ポリエステルまたは芳香族コポリエステルは、ジオール成分（例えば、エチレングリコール、1，4-シクロヘキサンジメタノールなど）および芳香族ジカルボン酸成分（例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）を重縮合することにより得ることができる。これらは任意の1種、あるいは必要に応じて2種以上を混合して用いることができる。

コアーシエル耐衝撃性改良剤（1）および芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（2）との配合量については用途により異なるが、コアーシエル耐衝撃性改良剤（1）1～40重量部、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（2）60～99重量部〔（1）と（2）を合わせて100重量部〕が適当であり、好ましくはコアーシエル耐衝撃性改良剤（1）1～30重量部、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（2）70～99重量部であり、より好ましくはコアーシエル耐衝撃性改良剤（1）5～25重量部、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（2）75～95重量部である。コアーシエル耐衝撃性改良剤（1）の配合量が1重量部未満では良好な耐衝撃性を発現しない傾向があり、40重量部を超えると透明性が低下する傾向がある。

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（2）およびコアーシエル耐衝撃性改良剤（1）を各々予め単独に製造した後に、ヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

また、本発明の組成物には、芳香族ポリエステルまたはコポリエステルおよびコアーシエル耐衝撃性改良剤のほかに通常使用される、例えば、無機充填剤、顔料、抗酸化剤、熱安定剤、耐光性向上剤、紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤、離型剤

、帯電防止剤、摺動性向上剤、着色剤成分などを適宜添加・配合しても良い。

本発明は、芳香族ポリエステルまたはコポリエステル（２）を非晶質または非晶性状態を維持する条件下で製造される製品が好ましく、さらに小程度の結晶化は許容されることができる。非晶質または非晶性状態を維持する条件とは、例えば、PETなら例えば270～290℃の加工温度にて加工し、加工後、結晶化する前に均一に60～75℃で急冷し、非晶質または非晶性状態を維持するなどが挙げられる。また、PET-Gなら例えば200～260℃の加工温度にて加工し、加工後、均一に60～75℃で急冷する方法などが挙げられる。製造プロセスにおいて実質的に結晶化が起こる場合には得られた製品は不透明で脆くなる

。

本発明の非晶質ポリエステル樹脂組成物は、非晶質ポリエステルの光学的性質を大きく損なうことなく、低応力白化性に優れ、耐衝撃性が改良されたものであり、シート、フィルム等の用途において工業的に大きく有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらはいずれも例示的なものであり、本発明の内容を限定するものではない。

実施例または比較例中での各種の物性の評価方法は、下記の方法に依った。また、「部」及び「％」は特に断らない限り、「重量部」及び「重量％」を表す。

（重量平均粒子径の測定）

実施例または比較例にて得られたラテックスを水で希釈した後、マイクロトラック粒度分析計（日機装株式会社製、モデル9230UPA）を用いて行った。

（コア－シェル耐衝撃性改良剤の屈折率）

屈折率は、実施例または比較例にて得られたラテックスに塩酸を添加して凝固させ、加熱処理、洗浄、脱水、乾燥してパウダーを得た後、加熱ロール（関西ロール株式会社製、8インチロール）を用い150℃にて熔融混練してシートを得、プレス機（神藤金属工業社製、F型油圧プレス）を用い、温度160℃、プレス圧100kg/cm²および時間15分間の条件でプレスを行い、1mm厚の透明性測定用試験片を得た後、アッペ屈折率計（株式会社アタゴ製2T型）を用いて23℃で屈折率の測定を行った。

(プレス品の成形)

非晶質芳香族コポリエステル樹脂(イーストマンコダック社製、イースター 6 7 6 3) 1 0 0 部に対し、実施例または比較例にて得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤 1 5 部および滑剤(日東化成製、G T L-0 2) 1 部を添加し予備混合した後、加熱ロール(関西ロール株式会社製、8 インチロール)を用い 1 7 0℃にて
5 溶解混練し、シートを得た。得られたシートを、プレス機(神藤金属工業社製、F 型油圧プレス)を用い、温度 1 2 0℃、プレス圧 1 0 0 k g / c m²、時間 1 5 分でプレスを行い、3 mm 厚の透明性測定用試験片(3 0 0 × 4 0 0 × 3 mm 厚)およびアイゾッド衝撃強度試験片(3 mm 厚)を得た。

10 (プレス品のアイゾッド衝撃強度)

J I S K 7 1 1 0 に準拠し、2 3℃にてノッチ有アイゾッド衝撃強度を測定した。

(プレス品の透明性)

A S T M D 1 0 0 3 に準拠し、色差濁度計(日本電色工業製、Σ 8 0)を用い、2 3℃にて全光線透過率及び曇度を測定した。
15

(シートの成形)

非晶質芳香族コポリエステル樹脂(イーストマンコダック社製イースター 6 7 6 3) 1 0 0 部に対し、実施例または比較例により得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤 1 5 部を添加し予備混合した後、4 4 mm φ 2 軸押出機(株式会社日本製
20 鋼所製、T E X-4 4)を用いシリンダ温度 2 4 0℃にて溶解混練し、ペレットを得た。得られたペレットを用い、T-ダイ押出シート成形機(東洋精機製)を用い、シリンダ温度 2 0 0℃およびダイ温度 2 1 0℃にて 0. 3 mm 厚シートを得た。得られた 0. 3 mm 厚シートを用い、透明性測定用試験片(3 0 0 × 4 0 0 × 0. 3 mm 厚)および応力白化性評価用試験片(3 0 0 × 4 0 0 × 0. 3 m
25 m 厚)を得た。

(シートの透明性)

A S T M D 1 0 0 3 に準拠し、色差濁度計(日本電色工業製、Σ 8 0)を用い、2 3℃にて全光線透過率及び曇度を測定した。

(シートの応力白化性)

30 撃芯(長さ 1 0 0 mm、9. 4 mm φ、先端 R = 3 / 1 6)と受け台(高さ 5

0 mm、凹み 4.8 mm、 $R = 3/16$) の間に応力白化性評価用試験片を挟み、撃芯頂上から高さ 50 mm の位置より重さ 1 K g f の錘を落下させる落錘試験を行い、衝撃を受けて白化した部分の白化 L 値を、色差濁度計 (日本電色工業製、Σ 80) を用い標準白色板測定法により測定した。

5 (実施例 1)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2 Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 47.7 部、スチレン 22.7 部およびパラメンタンヒドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃にて 4 時間重合した後、ブタジエン 29.6 部、エチレンジアミン四酢酸・2 Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部、および脂肪酸モノカルボン酸カリウム 0.034 部を追加して 5 時間重合した後、重合転化率 99%、重量平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックス (a) を調製した。

上記ゴムラテックス (a) 132 部 (固形分 44 部)、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸・2 Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 16 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃にて 1 時間重合した後、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

(実施例 2)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部

、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン19.2部、スチレン23.1部およびパラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃にて4時間重合した後、ブタジエン46.2部、スチレン11.5部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加して5時間重合した後、重合転化率99%、重量平均粒子径0.07μmのゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス156部（固形分52部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン8部およびクメンハイドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃にて1時間重合した後、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部およびクメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を4時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃にてスチレン5部およびクメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を1時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

（実施例3）

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン12.8部、スチレン10.6部およびパラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で4時間重合した後、ブタジエン59.6部、スチレン17.0部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加して5時間重合した後、重合転化率99%、重量平均粒子径0.0

7 μm のゴムラテックス (a) を調製した。

上記ゴムラテックス (a) 141部 (固形分47部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン13部およびクメンハイドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃で1時間重合した後、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部およびクメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を4時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部およびクメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を1時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

(実施例4)

15 純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン23.1部、スチレン34.6部およびパラメンタンハイドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で4時間重合した後、ブタジエン42.3部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部、および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加して5時間重合した後、重合転化率99%、重量平均粒子径0.07 μm のゴムラテックス (a) を調製した。

25 上記ゴムラテックス (a) 156部 (固形分52部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン8部およびクメンハイドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃で1時間重合した後、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部およびクメンハイドロパーオキサイド0.16部の混合液を4時間かけて連続添加し、内層

30

シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部およびクメン
 ハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を1時間かけて連続添加し、外層シェ
 ルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア
 -シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾
 燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃
 性改良剤の屈折率は1.565であった。

(实施例 5)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 26.9 部、スチレン 19.2 部およびパラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で4時間重合した後、ブタジエン 38.5 部、スチレン 15.4 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム 0.034 部を追加して5時間重合した後、重合転化率 99%、重量平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス 156 部（固形分 52 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 8 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃で 1 時間重合した後、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.16 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.2 部の混合液を 1 時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

(实施例 6)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 47.7 部、スチレン 22.7 部およびパラメンタンヒドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で 5 時間重合した後、ブタジエン 29.6 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム 0.034 部を追加して 1 時間重合した後、重合転化率 99%、重量平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス 132 部（固形分 44 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、四酢酸・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 6 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃で 1 時間重合した後、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 15 部およびクメンヒドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を 1 時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

（実施例 7）

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 0.3 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 47.7 部、スチレン 22.7 部およびパラメンタンヒドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で 4 時間重合した後、ブタジエン 29.6 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄

0.001部、ジビニルベンゼン0.7部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加して5時間重合した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス132部（固形分44部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、四酢酸・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシ
5 ル酸ソーダ0.2部、スチレン16部およびクメンハイドロパーオキシド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃で1時間重合した後、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部およびクメンハイドロパーオキシド0.16部の混合液を4時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内
10 層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部およびクメンハイドロパーオキシド0.2部の混合液を1時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアー
15 ーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

（実施例8）

実施例1により調製したゴムラテックス（a）132部（固形分44部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部およびフォルムアルデヒドスルフォキシ
20 ル酸ソーダ0.2部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃に昇温後、スチレン20部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部およびクメンハイドロパーオキシド0.2部の混合液を3時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン31部を4時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐
25 衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

（比較例1）

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン
30 縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部

- 、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン47.7部、スチレン22.7部およびパラメンタンヒドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で4時間重合した後、ブタジエン29.6部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加した後、重合転化率99%、重量平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックス(a)を調製した。上記ゴムラテックス(a)132部(固形分44部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部、スチレン16部、クメンヒドロパーオキサイド0.09部を攪拌機つき重合容器に仕込み60℃で1時間重合した後、スチレン30部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部およびクメンヒドロパーオキサイド0.16部の混合液を4時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン5部およびクメンヒドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

(比較例2)

- 20 純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン11.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン47.7部、スチレン22.7部およびパラメンタンヒドロパーオキサイド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み50℃で重合し、ブタジエン29.6部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加して4時間重合した後、重合転化率99%、重量平均粒子径0.07 μ mのゴムラテックス(a)を調製した。
- 30 上記ゴムラテックス(a)132部(固形分44部)、純水200部、硫酸第

一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 16 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 60℃で 1 時間重合し、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を 1 時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

(比較例 3)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 77.3 部、スチレン 22.7 部およびパラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で 10 時間重合した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス 132 部（固形分 44 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 16 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機付き重合容器に仕込み、60℃で 1 時間重合した後、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃で、スチレン 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を 1 時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性

改良剤の屈折率は1.565であった。

(比較例4)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン38.4部、スチレン30.8部およびパラメンタンヒドロパーオキシド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で4時間重合した後、ブタジエン30.8部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.0015部、硫酸第一鉄0.001部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加して5時間重合した後、重合転化率99%、重量平均粒子径0.07μmのゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス39部(固形分13部)、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部およびフォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃に昇温後、スチレン43部、ヒドロキシエチルメタアクリレート29部およびクメンヒドロパーオキシド0.16部の混合液を4時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン15部およびクメンヒドロパーオキシド0.2部の混合液を1時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

(比較例5)

純水200部、リン酸三カリウム0.4部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ0.2部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.09部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、硫酸第一鉄0.002部、ジビニルベンゼン1.0部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム1.8部、ブタジエン14.9部、スチレン33.3部およびパラメンタンヒドロパーオキシド0.07部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で4時間重合した後、ブタジエ

ン 28. 8 部、スチレン 23. 0 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0. 0
0 1 5 部、硫酸第一鉄 0. 0 0 1 部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム 0. 0
3 4 部を追加して 5 時間重合した後、重合転化率 99%、重量平均粒子径 0. 0
7 μm のゴムラテックスを調製した。

- 5 上記ゴムラテックス 261 部（固形分 87 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.
. 0 0 1 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0. 0 0 4 部およびフォルムアル
デヒドスルフォキシル酸ソーダ 0. 2 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60
℃に昇温後、スチレン 8 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 1 部およびクメ
ンハイドロパーオキサイド 0. 1 6 部の混合液を 1 時間かけて連続添加し、内層
10 シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃で、スチレン 4 部およびクメ
ンハイドロパーオキサイド 0. 2 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、外層シ
ェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコ
アーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、
乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝
15 撃性改良剤の屈折率は 1. 565 であった。

（比較例 6）

- 純水 200 部、リン酸三カリウム 0. 4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン
縮合物ソーダ 0. 2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0. 0 9 部
、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0. 0 0 4 部、硫酸第一鉄 0. 0 0 2 部、
20 ジビニルベンゼン 1. 0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1. 8 部、ブタジエン
9. 1 部、スチレン 4. 6 部およびパラメンタンハイドロパーオキサイド 0. 0
7 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で 4 時間重合した後、ブタジエン 6
8. 1 部、スチレン 18. 2 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0. 0 0 1
5 部、硫酸第一鉄 0. 0 0 1 部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム 0. 0 3 4
25 部を追加して 5 時間重合した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0. 07 μm の
ゴムラテックスを調製した。

- 上記ゴムラテックス 132 部（固形分 44 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.
. 0 0 1 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0. 0 0 4 部、フォルムアルデ
ヒドスルフォキシル酸ソーダ 0. 2 部、スチレン 16 部およびクメンハイドロパ
ーオキサイド 0. 0 9 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃で 1 時間重合し
30

た後、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を 1 時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

(比較例 7)

- 10 純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 5.6 部、スチレン 34.6 部およびパラメンタンハイドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 50℃で重合し、ブタジエン 55.8 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム 0.034 部を追加して 5 時間重合した後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。

- 上記ゴムラテックス 156 部（固形分 52 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 8 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃で 1 時間重合した後、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を 4 時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を 1 時間かけて連続添加し、外層シェルを調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

(比較例 8)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、
5 ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 55.8 部およびパラメンタンヒドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で4時間重合した後、ブタジエン 9.6 部、スチレン 34.6 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.0015 部、硫酸第一鉄 0.001 部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム 0.034 部を追加して5時間
10 重合した後、重合転化率 99%、重量平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス 156 部（固形分 52 部）、純水 200 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 部、スチレン 8 部、クメンヒドロパーオキ
15 サイド 0.09 部を攪拌機つき重合容器に仕込み 60℃で重合し、スチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 5 部、クメンヒドロパーオキサイド 0.16 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部、クメンヒドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、コア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製
20 した。得られたコア-シェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコア-シェル耐衝撃性改良剤を調製した。コア-シェル耐衝撃性改良剤の屈折率は 1.565 であった。

(比較例 9)

純水 200 部、リン酸三カリウム 0.4 部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ソーダ 0.2 部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.004 部、硫酸第一鉄 0.002 部、
25 ジビニルベンゼン 1.0 部、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム 1.8 部、ブタジエン 3.3 部、スチレン 16.7 部およびパラメンタンヒドロパーオキサイド 0.07 部を攪拌機つき重合容器に仕込み、50℃で4時間重合した後、ブタジエン 53.3 部、スチレン 26.7 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 塩 0.00
30

15部、硫酸第一鉄0.001部および脂肪酸モノカルボン酸カリウム0.034部を追加して5時間重合した後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 μm のゴムラテックスを調製した。

上記ゴムラテックス180部（固形分60部）、純水200部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na塩0.004部、フォルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2部を攪拌機つき重合容器に仕込み、60℃に昇温後、スチレン15部およびクメンハイドロパーオキシド0.16部の混合液を4時間かけて連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン20部、ヒドロキシエチルメタアクリレート5部およびクメンハイドロパーオキシド0.2部の混合液を1時間かけて連続添加し、外層シェルの調製し、コアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを調製した。得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤ラテックスを塩酸で凝固させ、熱処理、洗浄、脱水、乾燥の後、粉末状のコアーシェル耐衝撃性改良剤を調製した。コアーシェル耐衝撃性改良剤の屈折率は1.565であった。

15 実施例および比較例により得られたコアーシェル耐衝撃性改良剤を用いた非晶質ポリエステル樹脂組成物から得られたプレス品およびシートに対する評価結果を、表1および表2に示す。

表1

耐衝撃性改良剤	プレス品の物性評価		
	全光線透過率(%)	曇度(%)	IZOD 強度(kJ/m ²)
ナシ	85	1.5	7
実施例1	84	3.5	60
実施例2	84	3.0	30
実施例3	84	3.2	40
実施例4	84	3.2	40
実施例5	84	3.2	40
実施例6	84	3.5	50
実施例7	84	3.6	60
実施例8	83	4.0	18
比較例1	82	4.8	80
比較例2	84	2.8	10
比較例3	83	4.5	60
比較例4	84	3.6	9
比較例5	79	6.8	15
比較例6	83	4.2	50
比較例7	83	3.4	18
比較例8	83	3.8	14
比較例9	83	4.3	16

表2

耐衝撃性改良剤	シートの物性評価		
	全光線透過率(%)	曇度(%)	白化 L 値
ナシ	90.9	0.5	38
実施例1	90.7	1.9	40
実施例2	90.7	1.6	39
実施例3	90.7	1.8	39
実施例4	90.7	1.8	39
実施例5	90.7	1.8	39
実施例6	90.7	1.9	40
実施例7	90.7	1.9	46
実施例8	90.5	2.1	44
比較例1	90.3	2.4	52
比較例2	90.8	1.4	39
比較例3	90.5	2.3	43
比較例4	90.7	2.0	39
比較例5	89.1	3.2	55
比較例6	90.6	2.2	42
比較例7	90.7	1.9	40
比較例8	90.5	2.0	43
比較例9	90.4	2.2	43

産業上の利用可能性

本発明によれば、非晶質ポリエステル樹脂の光学的性質を大きく損なうことなく、低応力白化性に優れ、耐衝撃性が改良された非晶質ポリエステル樹脂組成物が得られ、シート、フィルム等の用途において工業的に大きく有用である。

5

請求の範囲

1. プタジエン単量体 25～100 重量%、芳香族ビニル単量体 0～75 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0～40 重量%および架橋性単量体 0.1～10 重量%を共重合して得られる内層コア (A-1) 10～50 重量部の存在下に、プタジエン単量体 50～100 重量%、芳香族ビニル単量体 0～50 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0～40 重量%および架橋性単量体 0～2 重量%を共重合して得られる外層コア (a-2) 5～75 重量部からなる、プタジエン単量体 65～95 重量%、芳香族ビニル単量体 5～35 重量%、それらと共重合可能なビニル系単量体 0～10 重量%および架橋性単量体 0.01～5 重量%を共重合して得られるコア (A) 15～85 重量部に対して、1 種以上のビニル系単量体 (混合物) を共重合してなるシェル (B) 15～85 重量部 [(A) と (B) を合わせて 100 重量部] からなる、1.55～1.60 の屈折率を有するコア-シェル耐衝撃性改良剤 (1) 1～40 重量部および、少なくとも 1 つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル (2) 60～99 重量部 [(1) と (2) を合わせて 100 重量部] からなる、実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物。

2. コア-シェル耐衝撃性改良剤 (1) におけるコア (A) が、内層コア (A-1) での架橋性単量体の比率が外層コア (A-2) でのそれよりも高いものである、請求項 1 に記載の実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物。

3. コア-シェル耐衝撃性改良剤 (1) が、コア (A) 15～85 重量部に対して、芳香族ビニル単量体 60～98 重量%、ヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有する (メタ) アクリル酸エステル単量体 2～40 重量%およびそれらと共重合可能なビニル系単量体 0～20 重量%を共重合して得られる内層シェル (B-1) 10～80 重量部および、芳香族ビニル単量体 50～100 重量%およびそれらと共重合可能なビニル系単量体 0～50 重量%を共重合して得られる最外層シェル (B-2) 5～20 重量部を共重合してなるシェル (B) 15～8

5 重量部 [(A) と (B) を合わせて 100 重量部] からなり、かつ 1.55 ～ 1.60 の屈折率を有するものである、請求項 1 または 2 に記載の実質的に非晶質のポリエステル樹脂組成物。

- 5 4. 少なくとも 1 つの芳香族ポリエステルまたはコポリエステル (2) を非晶質に維持する条件下で、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物から製造される成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-155194 A (Kaneka Corp.), 28 May, 2002 (28.05.02), Column 1, lines 2 to 22 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2003 (05.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-155194 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 05. 28、第1欄第2-22行 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05. 11. 03

国際調査報告の発送日 8.11.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456